

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift  
⑪ DE 3814684 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 14 684.3  
㉔ Anmeldetag: 30. 4. 88  
㉕ Offenlegungstag: 9. 11. 89

⑤ Int. Cl. 4:  
A62D 3/00

C 04 B 28/02  
C 04 B 28/26  
C 04 B 28/32  
C 04 B 32/00

Behörden Eigentum

DE 3814684 A1

㉑ Anmelder:  
Wartig Chemieberatung GmbH, 3551 Lahntal, DE  
  
㉒ Vertreter:  
Weber, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Seiffert, K.,  
Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 6200 Wiesbaden

㉓ Erfinder:  
Behrends, Wilke, Dipl.-Chem. Dr., 3551 Goßfelden,  
DE; Lorenz, Inge, Dipl.-Chem. Dr., 3550 Marburg, DE

⑤4 Verfahren zur Dekontaminierung elementares Quecksilber enthaltender Böden

Ein Verfahren zur Dekontaminierung elementares Quecksilber enthaltender Böden ist dadurch gekennzeichnet, daß man den quecksilberhaltigen Boden unter mechanischem Rühren mit einer wäßrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung tränkt und dabei das enthaltene Quecksilber zu in dem Boden verteilten, feinen, von einer  $Hg_2Cl_2$ -Hülle umgebenen Quecksilberkügelchen aufteilt.

DE 3814684 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dekontaminierung elementares Quecksilber enthaltender Böden.

Die Dekontaminierung quecksilberhaltiger Böden ist problematisch, da sich das flüssige metallische Quecksilber an der Sohle der gerade bearbeiteten Bodenschicht sammelt, was eine Sekundärkontamination der ursprünglich unbelasteten, tiefer gelegenen Bodenschichten zur Folge hat. Durch den flüssigen Aggregatzustand, die extrem hohe Oberflächenspannung und das hohe spezifische Gewicht vermag sich metallisches Quecksilber bei der Sanierung von Erdreich durch Bodenaushub dem Zugriff wirksam zu entziehen.

Bekannte Verfahren zur Dekontaminierung quecksilberhaltiger Böden sind folgende:

Die klassischen Quecksilberabsorbenzien sind Schwefelblüte und Zinkpulver, die jedoch praktisch nur gasförmiges Quecksilber absorbieren, während mit diesen Absorbentien bedeckte Quecksilbertropfen auch nach Tagen noch unverändert erscheinen. Andere Dekontaminierungsverfahren verwenden bekanntermaßen eine spezielle Silberverbindung oder Zink oder festes Thiosulfat mit einer festen organischen Säure, wobei Quecksilberdämpfe oder kleine Quecksilbertropfen zu Quecksilbersulfid umgesetzt werden.

Diese bekannten Verfahren sind für die Dekontaminierung quecksilberhaltiger Böden wenig geeignet, da sie entweder teure Reagenzien verwenden oder nur langsam und unvollständig wirken.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand daher darin, ein Verfahren zur Dekontaminierung elementares Quecksilber enthaltender Böden zu bekommen, das schnell wirkt, Tiefenwirkung hat, kostengünstig ist und ungeachtet der Quecksilberkonzentration des Bodens arbeitet und selbst zur Beseitigung ausgedehnter Quecksilberlachen geeignet ist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst, indem man den quecksilberhaltigen Boden unter mechanischem Rühren mit einer wäßrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung tränkt und dabei das enthaltene Quecksilber zu in dem Boden verteilten feinen, von einer  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Hülle umgebenen Quecksilberkügelchen aufteilt.

Die  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Hülle hindert die feinen Quecksilbertropfen daran, wieder zusammenzufließen und sich zu größeren Tropfen zu vereinigen und sich an der Sohle der bearbeiteten Bodenschicht abzusetzen. Vielmehr bleiben die resultierenden feinen Kügelchen an der Bodenkrume haften und können mit dieser abgetragen werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Konzentration der verwendeten Eisen(III)-chlorid-Lösung nicht besonders kritisch, da nicht das gesamte Quecksilber mit dem Eisenchlorid reagiert, sondern lediglich die Oberflächenschicht der fein zerteilten Quecksilbertropfen unter Bildung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt wird. Es hat sich gezeigt, daß eine gesättigte Eisen(III)-chlorid-Lösung (ca. 65% w/w  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) nicht wesentlich wirksamer als beispielsweise eine 0,5%-ige Lösung ist. Es ist allerdings zweckmäßig, eine Eisen(III)-chlorid-Lösung zu verwenden, die wenigstens 0,5, zweckmäßig etwa 10 Gew.-% (w/w) Eisen(III)-chlorid enthält.

Wichtig ist allerdings, daß nicht nur eine kleine Menge der Eisen(III)-chlorid-Lösung in den zu behandelnden Boden eingearbeitet wird, sondern daß der Boden vollständig und reichlich mit der Lösung getränkt wird, so daß gewährleistet ist, daß die Oberfläche des enthaltenen Quecksilbers sowie die beim Verrühren neu gebil-

dete Oberfläche stets vollständig von der Lösung bedeckt ist.

Wesentlich ist auch, daß der Boden bei oder nach der Tränkung mit der Eisen(III)-chlorid-Lösung genügend durchgerührt wird, damit ausreichende mechanische Energie zugeführt wird und Scherkräfte auftreten, um das elementare Quecksilber in kleine Tröpfchen zu zerteilen, die dann unmittelbar auf ihrer Oberfläche mit dem Eisen(III)-chlorid unter Bildung eines  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Häutchens reagieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat eine Reihe wesentlicher Vorteile. Die Wirkung des Verfahrens ist schnell, da, wie oben erwähnt, nicht das gesamte metallische Quecksilber umgesetzt werden muß, sondern eine Oberflächenreaktion ausreicht, die mit dem Eisen(III)-chlorid schnell vonstatten geht.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich auch ausgedehnte Quecksilberlachen beherrschen, d.h. auch große Quecksilbermengen im Boden lassen sich nach diesem Verfahren fein dispergieren, so daß die resultierenden feinen Kügelchen im Boden festgehalten und mit diesem abgetragen werden können.

Dies ist von großem Vorteil bei der Sanierung von Erdreich mit lokal stark schwankender Belastung oder mit einer nicht genau bekannten Quecksilberbelastung. Da nur die Oberfläche der Kügelchen mit dem Eisen(III)-chlorid reagiert, ist die erforderliche Dosierung des Dekontaminierungsmittels praktisch unabhängig von der Quecksilberbelastung des Bodens. Das bedeutet, daß die Dekontaminierung ohne Kenntnis der Quecksilberkonzentration im Boden mit gleichbleibender Zusammensetzung des Dekontaminierungsmittels erfolgen kann.

Im Gegensatz zu bekannten Dekontaminierungsmitteln (Feststoffe) weist das erfindungsgemäße Verfahren Tiefenwirkung in körnigem Untergrund (Erdreich) auf.

Da Eisen(III)-chlorid und die anderen im Verfahren bevorzugt verwendeten Chemikalien Industriechemikalien sind, die in großer Menge produziert werden, ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders kostengünstig.

Während das Einrühren der Eisen(III)-chlorid-Lösung zweckmäßig in situ (auf dem gewachsenen Boden) vorgenommen wird, ist die Untermischung eines Verfestigers sowohl in situ als auch nachträglich (und vorzugsweise) in einem Mischer möglich.

Da die auf den Quecksilbertropfen entstandene  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Schicht pH-Wert-abhängig ist und beispielsweise bei Anhebung des pH-Wertes unter Disproportionierung zu zweiwertigem Quecksilber und metallischem Quecksilber zerstört wird, ist es für eine permanente Fixierung des Quecksilbers beispielsweise zum Deponieren des dekontaminierten Bodens zweckmäßig, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Böden anschließend an die oder gleichzeitig mit der Umsetzung mit der Eisen(III)-chlorid-Lösung mit einer Schwefelquelle unter Bildung von Quecksilbersulfid zu behandeln. Als Schwefelquellen kommen beispielsweise elementarer Schwefel, der in fester Form zugemischt wird, oder vorzugsweise wäßrige Lösungen von Alkalisulfid oder Alkalipolysulfid, wie Natriumsulfid oder Natriumpolysulfid, in Betracht.

Alkalisulfide und -polysulfide haben als solche gewöhnlich den Nachteil, Geruchsbelästigungen zu ergeben, was besonders gravierend bei der Dekontaminierung größerer Bodenmengen ist. Eine solche Geruchsbelästigung kann jedoch vermieden werden, wenn man das Alkalisulfid oder Alkalipolysulfid zusammen mit dem Eisen(III)-chlorid in den Boden einmischt und die

Mengen entsprechend aufeinander abstimmt. Durch das Alkalisulfid oder -polysulfid wird zunächst Eisen(III) zu Eisen(II) reduziert, wobei je Mol Eisen(III) 0,5 Mol  $S^{2-}$  verbraucht werden. Außerdem reagiert zugesetztes Sulfid unter Verbrauch von einem Mol  $S^{2-}$  je Mol  $Fe^{2+}$  zu FeS. Das FeS dient einer sofortigen Fixierung von gelöstem Quecksilber unter Bildung von HgS. Gebildeter reaktiver Schwefel dient einer langfristigen Bildung von HgS aus elementarem Quecksilber.

Bei dieser Vermeidung von Geruchsbelästigungen durch zugesetztes Alkalisulfid oder Alkalipolysulfid ist es also zweckmäßig, je Mol Eisen(III)-chlorid, das für die Bodenbehandlung erfindungsgemäß verwendet wird, 0,5 bis 1,5 Mol Alkalisulfid oder Alkalipolysulfid in wäßriger Lösung zuzusetzen, da weniger Alkalisulfid oder Alkalipolysulfid vollständig für die Reduktion des Eisen(III) zu Eisen(II) verbraucht würde und keinen Überschuß für die Umsetzung zu FeS ließe und da andererseits mehr als 1,5 Mol einen Überschuß gegenüber dem Eisen(III)-chlorid ergäbe und daher zu Geruchsbelästigungen führen würde.

Häufig ist es erwünscht, den abgetragenen und dekontaminierten Boden einer Deponie oder Zwischenlagerung zuzuführen. Für solche Fälle ist es zweckmäßig, den dekontaminierten Boden zu verfestigen, wofür erfindungsgemäß zweckmäßig anorganische Verfestigungsmittel zugesetzt werden. Solche Verfestigungsmittel sind beispielsweise Alkaliwasserglas, hydraulische Bindemittel, wie Zement, oder Mischungen aus gebrannter Magnesia und Magnesiumchlorid, die bekanntermaßen zur Herstellung magnesiagebundener Baustoffe verwendet werden. In der Praxis bleiben die erfindungsgemäß erhaltenen feinen Quecksilbertröpfchen während des Zumischens von Verfestigungsmittel klein genug, um in dem dekontaminierten Boden haften zu bleiben, selbst wenn der pH-Wert angehoben wird. Durch die Verfestigung des zu deponierenden oder zwischenzulagernden Bodens mit Hilfe der Verfestigungsmittel wird das Deponieren erleichtert und das Quecksilber zusätzlich in dem deponierten verfestigten Boden fixiert.

#### Beispiel 1

10 kg Sand mit einem Gehalt von 5 kg elementarem Quecksilber wurden in situ mit 2,5 l einer wäßrigen Lösung von 0,4 M  $FeCl_3$  und 3 M  $MgCl_2$  getränkt und intensiv verrührt. Nach Aushub des kontaminierten Materials wurden 2 kg kautische Magnesia mit Hilfe eines Mischers zugemischt. Diese Masse verfestigte sich bis zum nächsten Tag.

Aus diesem verfestigten deponierfähigen Material ließen sich nach dreitägigem Aushärten etwa 100 ppm Hg eluieren (Elution entsprechend DEV S4 nach Unterteilung in portionen von jeweils 1 g). Insgesamt waren etwa 0,3% des gesamten enthaltenen Quecksilbers eluierbar.

#### Beispiel 2

10 kg Sand, die 5 kg elementares Quecksilber enthielten, wurden mit 2,5 l einer Lösung von 0,4 M  $FeCl_3$  versetzt und intensiv verrührt. Nach Zumischen von 7 kg Natronwasserglas und 0,7 kg  $Na_2SiF_6$  verfestigte sich die Masse innerhalb weniger Stunden.

Aus diesem deponierfähigen Material ließen sich nach dreitägigem Aushärten 0,3 ppm Quecksilber eluieren.

#### Beispiel 3

10 kg Sand, der 5 kg elementares Quecksilber enthielt, wurden mit 2,5 l einer 0,4 M  $FeCl_3$ -Lösung durchtränkt und intensiv verrührt. Eine Verfestigung mit Zement erforderte eine Neutralisation des  $FeCl_3$  mit Hilfe von CaO.

#### Beispiel 4

Die Beispiele 1 und 2 wurden wiederholt, doch wurden zusätzlich dem Verfestiger (MgO bzw. Natronwasserglas) 0,12 kg  $Na_2S$  (bezogen auf die wasserfreie Substanz) zugesetzt. Auf diese Weise konnte die Eluierbarkeit von Quecksilber drastisch herabgesetzt werden. Die dabei freigesetzte Menge aktiven Schwefels war ausreichend zur langfristigen Umsetzung von max. 0,1 kg elementarem Quecksilbers in Quecksilbersulfid.

#### Beispiel 5

Beispiel 4 wurde wiederholt, doch wurden anstelle von  $Na_2S$  0,25 kg  $Na_2S_4$  bzw. 0,35 kg  $Na_2S_6$  (mittlere stöchiometrische Zusammensetzung, jeweils bezogen auf die wasserfreie Substanz) sowie elementarer Schwefel zugesetzt.

Die freigesetzte Menge aktiven Schwefels war ausreichend zur langfristigen Umsetzung von max. 1,0 bzw. 1,6 kg elementarem Quecksilbers in Quecksilbersulfid (Verwendung von  $Na_2S_4$  bzw.  $Na_2S_6$ ); elementarer Schwefel diente zur langfristigen Umsetzung darüber hinausgehender Quecksilberanteile.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Dekontaminierung elementares Quecksilber enthaltender Böden, dadurch gekennzeichnet, daß man den quecksilberhaltigen Boden unter mechanischem Rühren mit einer wäßrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung tränkt und dabei das enthaltene Quecksilber zu in dem Boden verteilten feinen, von einer  $Hg_2Cl_2$ -Hülle umgebenen Quecksilberkügelchen aufteilt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Eisen(III)-chlorid-Lösung mit einer wenigstens 0,5 Gew.-%-igen Konzentration verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man anschließend an die Umsetzung mit der Eisen(III)-chlorid-Lösung den quecksilberhaltigen Boden mit einer Schwefelquelle unter Bildung von Quecksilbersulfid behandelt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Schwefelquelle eine wäßrige Alkalisulfid- oder Alkalipolysulfidlösung oder elementaren Schwefel verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis 1,5 Mol Alkalisulfid oder Alkalipolysulfid je Mol Eisen(III)-chlorid verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man anschließend an die oder gleichzeitig mit der Umsetzung mit der Eisen(III)-chlorid-Lösung dem quecksilberhaltigen Boden zusätzlich ein vorzugsweise anorganisches Verfestigungsmittel zumischt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als anorganisches Verfestigungs-

mittel  $MgO/MgCl_2$ , Alkaliwasserglas oder ein hydraulisches Bindemittel verwendet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DERWENT-ACC-NO: 1989-333492

DERWENT-WEEK: 198946

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Decontamination of soil contg. mercury - comprises using  
aq. ferric chloride soln. and stirring to form fine  
globules with mercurous chloride shell

INVENTOR: BEHREND, W; LORENZ, I

PATENT-ASSIGNEE: WARTIG CHEMIEBERATU[WARTN]

PRIORITY-DATA: 1988DE-3814684 (April 30, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 3814684 A	November 9, 1989	N/A	008	N/A

INT-CL (IPC): A62D003/00, C04B028/02, C04B032/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3814684A

BASIC-ABSTRACT:

Decontamination of soil contg elemental Hg involves impregnating the soil with an aq FeCl<sub>3</sub> soln, with mechanical stirring to disperse the Hg as fine globules with Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> shell, distributed in the soil.

Pref aq FeCl<sub>3</sub> soln with a concn of min 0.5 wt% is used. After reaction with FeCl<sub>3</sub> soln, the Hg can be converted to HgS by treating the soil with a S source, pref aq alkali (poly)sulphide soln (0.5-1.5 mole alkali (poly)sulphide/mole FeCl<sub>3</sub> used) or S. a pref inorganic binder, esp MgI/MgCl<sub>2</sub>, alkali water glass or a hydraulic binder, can be added during or after reaction with FeCl<sub>3</sub> soln.

USE/ADVANTAGE - The process is rapid, has a deep effect and is economical. It is even suitable for eliminating extended pools of Hg. The Hg can then be converted to HgS and the soil can be consolidated with a binder to facilitate disposal and fix the Hg.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

TITLE-TERMS: DECONTAMINATE SOIL CONTAIN MERCURY COMPRISE AQUEOUS FERRIC CHLORIDE SOLUTION STIR FORM FINE GLOBULE MERCUROUS CHLORIDE SHELL

1-3, 7, 15, 16, 18, 19, 21, 22

DERWENT-CLASS: E31 E32 J01 P35

CPI-CODES: E11-Q02; E35-E; E35-U04; J09-C;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A426 A940 C017 C100 C730 C801 C803 C804 C805 C806  
C807 M411 M781 M903 M904 M910 N422 Q431 Q438 R023

Specific Compounds

04007R

Registry Numbers

1704X 1724X 1711X 1714X 89290 1327U 0502U

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

A680 A940 C017 C100 C730 C801 C803 C804 C805 C806  
C807 M411 M750 M903 M904 M910 N422 Q431 Q438 R032

Specific Compounds

07347X

Registry Numbers

1704X 1724X 1711X 1714X 89290 1327U 0502U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1518U; 1545P ; 1681U ; 1801U ; 1939U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-147817

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1989-253681